

Zusammenfassend kann somit gesagt werden: Die städtischen Abwässer sind als verhältnismäßig jodreich anzusprechen und entführen alljährlich ganz beträchtliche Jodmengen aus den Siedlungen. Mit der Abnahme des Gehaltes an organischer Substanz im Verlaufe der Abwasserreinigung sinkt in gleicher Weise der Jodgehalt bis auf wenige  $\gamma/l$  im gerieselten Wasser. Das Jod des frischen Abwassers entweicht zum größten Teil in die Luft, teils wird es durch die Vorfluter den Flüssen zugeführt, während ein gewisser Teil sich im Abwasserschlamme ansammelt. Durch die Bodenfiltration bei der Rieselung des Abwassers konnte ein deutlicher Verlust an Jod festgestellt werden. Sowohl durch Gefäßversuche mit Roggen als auch durch Untersuchung im Freien gewachsener Pflanzen wurde ersichtlich, daß durch Düngung mit Abwasserschlamme sich eine gewisse Joderhöhung in den Pflanzen erzielen läßt. Allein diese Befunde berechtigen schon zu der Annahme, daß auch die auf den Rieselfeldern selbst gedeihenden Pflanzen jodreicher sein werden, da ja durch die mehrfache

Berieselung während einer Wachstumsperiode dem Boden größere Jodmengen zugeführt werden.

Der Stadt Berlin möchte ich auch an dieser Stelle für die mir freundlichst erteilten Auskünfte und die Unterstützung bei der Entnahme der Proben meinen Dank aussprechen. [A. 34.]

#### Literatur:

1. H. Bach, Die Abwasserreinigung, 1927. — Hahn u. Langbein, 50 Jahre Berliner Stadtentwässerung, 1928.
2. R. Köhler, Ztschr. angew. Chem. 42, 192 [1929]; s. a. Mitt. a. d. Laborat. d. Preuß. Geolog. Landesanstalt, Berlin 1928, Heft 7.
3. Th. v. Fellenberg, Das Vorkommen, der Kreislauf und der Stoffwechsel des Jodes, München 1926.
4. L. W. Winkler, Ztschr. angew. Chem. 28, 496 [1915].
5. Matthes u. Wallrabe, Ztschr. Phys.-Ökonom. Ges. zu Königsberg, Band 66, 1 [1927].
6. Gonzenbach, Ztschr. angew. Chem. 38, 731 [1925].
7. Don, Ztschr. Kolloidchemie 38, 334 [1926].
8. Neubauer u. Schneider, Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A 1923, 343.

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Leitfähigkeitstitrationen mit visueller Beobachtung in siedenden Lösungen.

Von G. JANDER, O. PFUNDT und H. SCHORSTEIN.

Allgemeines chemisches Universitäts-Laboratorium, Göttingen.

(Eingeg. 14. Februar 1930.)

#### 1. Allgemeines.

Viele Fällungsreaktionen ergeben bei Zimmertemperatur die gewünschte Endzusammensetzung des Niederschlages erst nach einigem Stehen. Konduktometrisch<sup>1)</sup> bemerkt man dabei, daß die nach jedem Zusatz eines Reagensanteiles sofort gemessene Leitfähigkeit der zu titrierenden Flüssigkeit noch veränderlich ist. Sie strebt im Laufe kürzerer oder längerer Zeit einem Endwert zu. Von den bekannteren Reaktionen dieser Art seien hier nur zwei genannt: einmal die direkte Fällung von Sulfation durch Bariumion<sup>2)</sup> in verdünnter, wässriger Lösung, und ferner die Fällung von Calciumion durch Oxalation<sup>3)</sup>. Mitunter kann man eine schnellere Einstellung der Endleitfähigkeit durch Zugabe von mehr oder weniger Alkohol zu der zu titrierenden Flüssigkeit erreichen. Jedoch sind auch andere, neben der zu bestimmenden Stoffart etwa noch vorhandene Salze in den Wasser-Alkoholgemischen erheblich unlöslicher und können die beabsichtigte Fällungsreaktion stören. Das ist der Fall, wenn man das Sulfation neben verhältnismäßig viel Calciumionen in wässrig-alkoholischer Flüssigkeit durch Bariumacetatlösung konduktometrisch bestimmen will<sup>3)</sup>, eine Kombination, welche z. B. bei der Untersuchung von Trink- und Gebrauchswässern wohl sehr häufig vorkommen wird. Bei höheren Temperaturen aber stellen sich die erwähnten Endleitfähigkeiten auch in alkoholfreien, rein wässrigen Lösungen sehr schnell ein.

Leitfähigkeitstitrationen bei höheren Temperaturen schienen nun zunächst insofern etwas mißlich zu sein,

als man sich dabei wegen der starken Abhängigkeit des Leitvermögens von der Temperatur eines sicher arbeitenden Thermostaten bedienen mußte. Diese Unbequemlichkeit ließ sich aber in einigen Fällen auf ein sehr geringes Maß reduzieren, weil mitunter das konduktometrische Titrieren direkt mit der Flamme beheizter, siedender Flüssigkeiten nicht nur möglich war, sondern sogar zu sehr genauen und ausgezeichnet reproduzierbaren Leitfähigkeitswerten führte. Wenn allerdings die zu titrierenden Flüssigkeiten starke Neigung zum Siedeverzug zeigten, ließ sich in der angedeuteten Weise nicht arbeiten. Es mußte dann das Leitfähigkeitsgefäß von außen durch den Dampf einer konstant siedenden Flüssigkeit beheizt werden.

Voraussetzung für die hier gedachten Fällungsanalysen ist natürlich, daß die Löslichkeit des betreffenden Niederschlages bei Siedetemperatur nicht zu hoch ansteigt. Eine gewisse, gesteigerte Löslichkeit — gegenüber der bei Zimmertemperatur — kann aber durchaus in Kauf genommen werden. Bei der Auswertung konduktometrischer Titrations zeichnet man ja die jedesmal gemessene Leitfähigkeit der Lösung oder eine Proportionale davon in Abhängigkeit von der hinzugesetzten Menge Reagenslösung auf Koordinatenpapier auf, wobei sich der Äquivalenzpunkt als Schnittpunkt zweier gerader Linien ergibt. Den Äquivalenzpunkt selbst braucht man also gar nicht direkt durch eine Titration zu treffen, er ergibt sich in einfachster Weise durch das Verlängern zweier gerader Linien. Diese gradlinige Extrapolation geschieht nun über solche Abschnitte des Leitfähigkeitsverlaufes hinaus, in denen die Löslichkeit des Niederschlages entweder durch die noch vorhandenen, zu bestimmenden Ionen oder aber durch die des Reagensüberschusses bedeutend herabgesetzt ist.

#### 2. Die Apparatur und die Arbeitsweise.

Zu unseren Versuchen benutzten wir die Apparaturen<sup>4)</sup> für die Leitfähigkeitstitrationen mit visueller Beobachtung, über welche wir im Laufe ihrer Entwicklung verschiedentlich be-

<sup>1)</sup> Wir denken in diesem Zusammenhange selbstverständlich nur an Reaktionen, welche sich wegen des Fehlens eines geeigneten Indikators nicht durch die üblichen Titrationsverfahren erfassen lassen, sondern erst bei Zuhilfenahme physikalisch-chemischer Messungen als Grundlage einer maßanalytischen Methode verwertet werden können.

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu z. B.: J. M. Kolthoff, Konduktometrische Titrations, Dresden und Leipzig 1923, Seite 69 und 77.

<sup>3)</sup> H. Fehn, G. Jander u. O. Pfundt, Ztschr. angew. Chem. 42, 158 [1929]; vgl. auch J. M. Kolthoff, l. c.

<sup>4)</sup> Siehe folgende Seite.

richtet haben<sup>5)</sup>. Die im nachfolgenden wiedergegebenen Bestimmungen führten wir teils mit der Thermokreuzapparatur<sup>6)</sup>, teils auch mit der, die mit Synchrongleichrichtung<sup>7)</sup> arbeitet, durch. Vielleicht ist die letzte vorzuziehen, weil bei ihr die Einstellung der Galvanometernadel auf den jeweils sich ergebenden Teilstrich schneller erfolgt als die Einstellung des Lichtzeigers vom Spiegelgalvanometer bei der Thermokreuzapparatur. Das ist für Titrations bei Siedetemperatur hinsichtlich des starken Einflusses geringer Temperaturschwankungen auf die Leitfähigkeit von Lösungen nicht ganz unwesentlich.

Ein weiterer Vorteil der Synchronapparatur besteht außer in der Verwendung technisch leicht anwendbarer, robuster Zeigergalvanometer darin, daß sie sowohl mit Gleichstrom als auch mit Wechselstrom der üblichen Spannungen betrieben werden kann. Irgendwelche weiteren Stromquellen sind nicht erforderlich. Die Meßspannung beträgt nur etwa 5 Volt, so daß die Strombelastung des Leitfähigkeitsgefäßes klein ist. Besonders angenehm wird das Arbeiten mit der Synchronapparatur dadurch, daß Spannungsschwankungen normaler Größe den Galvanometerausgang praktisch nicht beeinflussen, so daß die Einrichtung auch bei stark wechselnder Belastung des Netzes störungsfrei arbeitet. Insbesondere gilt das für die an Wechselstrom (Drehstrom) angeschlossenen Apparaturen. Bei der Thermokreuzapparatur jedoch oder anderen Einrichtungen, die den Meßstrom aus dem Wechselstromnetz entnehmen, ist nach unseren Erfahrungen ein dauerndes Beobachten und Regulieren der Meßspannung erforderlich, wenn man gute Ergebnisse erhalten will.

Die Versuchsanordnung ist in den früheren Veröffentlichungen hinreichend ausführlich beschrieben, begründet und schematisch skizziert. Nur die für das konduktometrische Titrieren bei Siedetemperatur sich ergebenden Sonderheiten seien hier erwähnt. Das Leitfähigkeitsgefäß war mit einem Gummistopfen verschlossen, durch den das Rohrende eines kleinen Rückflußkühlers kurz hindurchragte. Durch eine zweite Bohrung des Gummistopfens war das Ablaufrohr einer kleinen Bürette in das Innere des Leitfähigkeitsgefäßes eingeführt. Der untere, halbkugelförmige Teil des zylindrischen Leitfähigkeitsgefäßes stand auf der Öffnung einer passend durchlochten, dickeren Asbestplatte, ragte etwas hinein und verschloß sie. Die Heizung erfolgte direkt durch die regulierbare Gasflamme eines daruntergestellten kleinen Brenners. Die Verbindung der Elektroden des Leitfähigkeitsgefäßes mit der Meßapparatur wurde durch Steckbuchsen hergestellt, welche in die Ansatzröhren der Leitfähigkeitsgefäße eingekittet waren. Dadurch wurden die früher benutzten Quecksilberkontakte vermieden.

In den kräftig siedenden Lösungen, welche nicht weiter umgeschüttelt oder mechanisch gerührt zu werden brauchten, störten nun die aufsteigenden Dampfblasen die Leitfähigkeitsmessung nicht unbeträchtlich. Entfernten wir aber kurz vor der eigentlichen Messung die Flamme, so stellte sich der Zeiger des Galvanometers beim Aufhören des Siedens auf einen sehr genau reproduzierbaren Maximalwert ein, auf diesem blieb er einige Zeit stehen, um dann, entsprechend der beginnenden Abkühlung der zu titrierenden Flüssigkeit, allmählich zu fallen. Dieser Höchstwert wurde als Maß der Leitfähigkeit zum Zeichnen des Analysendiagramms verwendet.

Bei einer Reihe von Lösungen ließ sich so unter Verwendung von geeigneten Siedesteinchen (angerauchte Glasperlen, Platin- oder Goldtetraeder) oder auch schon ohne solche ein gleichmäßiges Sieden erreichen. Neigten jedoch die Lösungen zu Siedeverzug, so half mitunter ein nur im Moment der eigentlichen Messung unterbrochenes Durchleiten von indifferentem Gas. Zu diesem Zwecke ragte durch den verschließenden Gummistopfen eine unten äußerst fein ausgezogene Glasröhre bis auf den Boden des Leitfähigkeitsgefäßes. Aus einer Bombe wurde z. B. Stickstoff in Form kleinster Gasperlen hin-

durchgeschickt, die den Siedeverzug aufhoben. Nur in den Fällen, bei denen alle diese einfachen Mittel für die Ausschaltung von Siedeverzügen versagten, bedienten wir uns der nebenstehend abgebildeten Versuchsanordnung.

Das Leitfähigkeitsgefäß L hatte eine Länge von 16 cm und einen Durchmesser von 3,5 cm. Es war von einem von unten aufschieb- baren breiteren Gummiring G<sub>1</sub> umgeben, mittels dessen es gasdicht, zentral in das Dampfgefäß D eingesetzt werden konnte. Das Dampfgefäß D seinerseits hatte bei einem Durchmesser von 5,5 cm eine Länge von 19 cm, einschließlich der unteren Verjüngung. Der in dem kleinen Kölbchen K entwickelte Dampf einer konstant siedenden Flüssigkeit — wir nahmen gewöhnlich destilliertes Wasser — strömte nach D hinauf und brachte die Flüssigkeit des Leitfähigkeitsgefäßes L auf die gewünschte höhere, konstante Temperatur. Seitlich an dem Dampfgefäß befand sich, wie die Abbildung erkennen läßt, die Kühlvorrichtung A. Der wieder kondensierte Dampf sammelte sich in dem Verschluß- und Überlaufteil V, von wo die Flüssigkeit wieder in den Siedekolben zurückgelangte.

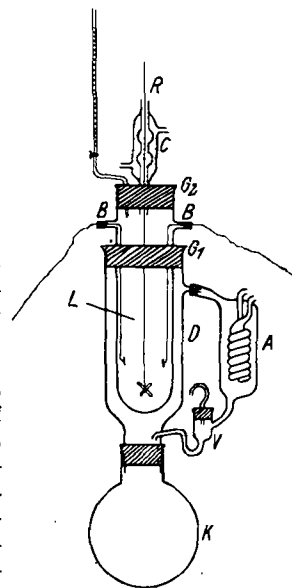


Abb. 1.

Von den Elektroden führten, im Innern des Leitfähigkeitsgefäßes, eingeschmolzene Drähte zu den außen befindlichen Buchsen B hinauf, durch welche die Verbindung mit der Meßapparatur hergestellt war. Der das Leitfähigkeitsgefäß verschließende Gummistopfen G<sub>2</sub> war doppelt durchbohrt. Durch eine zentrale Bohrung ragte das Ende eines weiteren, kurzen Kühlers C, durch eine zweite die Ablaufspitze der kleinen Titrierbürette. Die bei Fällungsanalysen notwendige Rührung wurde durch einen kleinen Schauffelrührer bewirkt, dessen Stab R durch das Kühlerrohr hindurchführte und oben an einem regulierbaren Rührmotor befestigt war.

Nach Beendigung einer Titration wurden Bürette, Kühler C und Rührvorrichtung in ihrer Stellung zueinander nicht verändert. Nach Lockern des das Leitfähigkeitsgefäß verschließenden Gummistopfens G<sub>2</sub> konnten die unteren Apparateteile gemeinsam ohne Schwierigkeit nach unten hin entfernt werden, erst dann wurde das Leitfähigkeitsgefäß aus dem Dampfmantelgefäß D herausgenommen. Bei einer zweiten, im übrigen gleichen Apparatur war der Gummiverschluß G<sub>1</sub> durch einen flachen Schliff ersetzt.

### 3. Die direkte Fällungstitation des Sulfations durch Bariumion:

#### Bestimmung des Sulfatgehaltes von Ammonsulfatlösungen.

Zunächst untersuchten wir die konduktometrische Bestimmung von Sulfation durch Bariumion in siedender Lösung. Aus reinstem Ammonsulfat wurde eine 0,009965 molare Lösung hergestellt. Als Titrierflüssigkeit wählten wir nicht eine Bariumchlorid-, sondern eine Bariumacetatlösung. Das Acetation wandert im Vergleich zum Chlorion sehr viel langsamer. Es war also bei der Fällungstitation eine im ersten Teil stärker abfallende Leitfähigkeitskurve zu erwarten. Die Acetatlösung (etwa 24 g des käuflichen Bariumsalzes in 1 l Wasser) war, wie mehrere konduktometrisch durchgeführte Einstellungen gegen die Ammonsulfatlösung ergaben, 0,1007 molar. Die abgemessenen Mengen Ammonsulfatlösung wurden in das Leitfähigkeitsgefäß (Siedesteinchen!) einpipettiert, auf etwa 60 cm<sup>3</sup> verdünnt, nach Aufsetzen des Kühlers direkt mit der Flamme eines kleinen Brenners zum Sieden erhitzt und dann titriert. Wir arbeiteten zunächst mit der Thermo-

<sup>4)</sup> Sämtliche für die Leitfähigkeitstitrations mit visueller Beobachtung notwendigen Apparate und Apparateteile werden von der Firma Gebr. Ruhstrat in Göttingen hergestellt und können vollständig oder auch einzeln von ihr bezogen werden.

<sup>5)</sup> Vgl. u. a. G. Jander u. O. Pfundt, Die visuelle Leitfähigkeitstitation, Stuttgart 1929, 26. Band der Sammlung „Die chemische Analyse in Einzeldarstellungen“ (Verlag Enke).

<sup>6)</sup> G. Jander u. O. Pfundt, Ztschr. Elektrochem. 35, 207 [1929].

kreuzapparat bei einer Wechselspannung von 4,75 Volt an den Brückenenden; später benutzten wir auch vielfach die Apparatur mit Synchrongleichrichtung. Die tabellarische Übersicht läßt erkennen, daß sich bereits innerhalb der ersten Minute nach jedem Reagenszusatz die Endleitfähigkeit eingestellt hat.

Ba-Acetat- Lösung cm <sup>3</sup>	Wurzelwert des Galvanometer- ausschlages		
	sofort nach Zusatz	nach einer Minute	nach zwei Minuten
1,0	6,35	6,25	6,25
1,2	6,25	6,15	6,15
1,4	6,45	6,05	6,05
1,6	6,45	5,95	5,95
2,3	8,05	7,95	7,95
2,4	8,65	8,60	8,60
2,6	9,95	9,95	9,95
2,8	11,10	11,20	11,20

Bei den nachfolgenden Titrationsversuchen wurde mit einer größeren Empfindlichkeit der Meßapparatur gearbeitet, wodurch wir einen stärkeren Abfall der Leitfähigkeitskurve während des Fällungsvorganges und einen steileren Anstieg nach Überschreitung des Äquivalenzpunktes erreichten. Die Kurve 1 der Abb. 2 ist die graphische Darstellung einer Titration von 20 cm<sup>3</sup> Ammonsulfatlösung mit der Bariumacetatlösung.

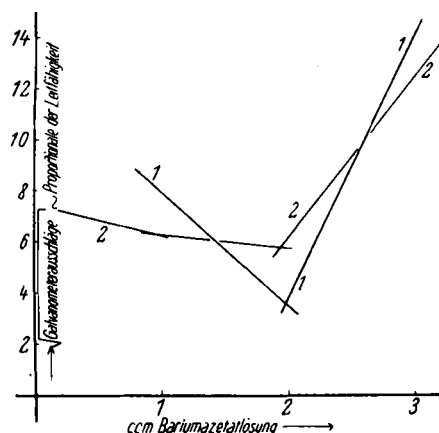


Abb. 2.

Die Resultate der Versuche, welche die strenge Proportionalität zwischen verschiedenen Mengen vorgelegter Ammonsulfatlösung und

verbrauchter Bariumacetatlösung beweisen, sind in der nachfolgenden Zusammenstellung wiedergegeben:

15 cm<sup>3</sup> Sulfatlösung verbrauchten 1,49, 1,49, 1,49 cm<sup>3</sup>. Errechnet 1,485 cm<sup>3</sup> Reagenslösung.

20 cm<sup>3</sup> Sulfatlösung verbrauchten 1,98, 1,98, 1,98 cm<sup>3</sup> (Einstellung).

25 cm<sup>3</sup> Sulfatlösung verbrauchten 2,48, 2,48 cm<sup>3</sup>. Errechnet 2,475 cm<sup>3</sup> Reagenslösung.

Die Zeitdauer für die Durchführung einer solchen Titration beträgt etwa 10 Minuten. Begnügt man sich mit einer geringeren Zahl von Titrationspunkten vor Erreichung und nach Überschreitung des Äquivalenzpunktes, so nimmt die Bestimmung eine noch geringere Zeit in Anspruch. Dieses zuverlässig und schnell arbeitende Verfahren der Sulfattitration ist geeignet, die Apparatur für die visuell durchführbare Konduktometrie und die Arbeitsweise mit ihr in siedender Lösung zu demonstrieren<sup>7)</sup>.

Die zu titrierende Sulfatlösung muß neutral<sup>8)</sup> reagieren. Schon ein geringer Säuregehalt veranlaßt zu niedrige Werte. So wurde nach Zusatz von 0,5 cm<sup>3</sup> etwa 0,02 normaler Salzsäure zu der zu titrierenden Lösung der Schnittpunkt der Leitfähigkeitskurven im Diagramm bereits bei 1,92 statt bei 1,98 cm<sup>3</sup> gefunden.

<sup>7)</sup> Die Vorführung einer solchen Titration erfolgte z. B. bei der 42. Hauptversammlung des V. d. Ch. am 23. Mai 1929 zu Breslau. Vgl. hierzu Ztschr. angew. Chem. 42, 1037 [1929].

<sup>8)</sup> Vgl. auch Kolthoff, l. c., S. 70.

## Die Bestimmung des Sulfatgehaltes von einem Trinkwasser.

Für diese Bestimmung wurde die bisher verwendete Bariumacetatlösung auf das Doppelte verdünnt, so daß also 1 cm<sup>3</sup> davon 4,03 mg SO<sub>4</sub> entsprachen. Die Wasserprobe wurde, wie wir es in einer früheren Arbeit<sup>9)</sup> bereits beschrieben haben, zur Zerstörung des darin enthaltenen Calciumbicarbonates etwa 10 Minuten lang gekocht, dadurch schied sich Calciumcarbonat ab. Die Lösung wurde heiß in das Leitfähigkeitsgefäß hineingefiltriert; 50 cm<sup>3</sup> so behandeltes Göttinger Leitungswasser zeigten bei zwei Titrationen den Schnittpunkt bei 1,93 cm<sup>3</sup> Reagensverbrauch. Dem entspricht ein Gehalt von 155,6 mg SO<sub>4</sub> im Liter, während gravimetrische Vergleichsbestimmungen 155,2 mg bzw. 154,8 mg ergaben. — Eine derartige Titrationskurve ist die Kurve 2 der Abb. 2. Der erste Knick rührt, wie orientierende Versuche lehrten, von dem Magnesiumgehalt des Wassers her. Die ganze Bestimmung des Sulfatgehaltes eines Trink- oder Gebrauchswassers kann also in außerordentlich kurzer Zeit und zuverlässig erledigt werden.

## 4. Die Reaktionen beider Titration von Kaliumferrocyanidlösungen mit Zinksalzlösungen.

Außerordentlich häufig wird zur maßanalytischen Bestimmung des Zinks die Fällungsreaktion benutzt, die Auflösungen von Zinksalzen mit solchen von Kaliumferrocyanid geben<sup>10)</sup>. Sehr schön lassen sich nun mit Hilfe von visuellen Leitfähigkeitstitrationen in siedender Lösung die Teilreaktionen erkennen und verfolgen, welche vor sich gehen, wenn gelöstes, zunächst überschüssiges Kaliumferrocyanid mit wachsenden Mengen Zinksalzlösung versetzt wird. Setzt man in der Kälte zu einer Kaliumferrocyanidlösung Zinkchloridlösung hinzu, so wird die Leitfähigkeit erst nach langer Zeit konstant. In der Hitze aber liegen die Verhältnisse wesentlich günstiger. Die Leitfähigkeit ist nach längstens 1 Minute konstant. Wir haben deswegen eine größere Anzahl Titrationen nach der Siedemethode durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt:

Eingemessene cm <sup>3</sup> Kaliumferrocyanidlösung verdünnt auf 60 cm <sup>3</sup> Gesamtvolumen	Verbrauch an Zinkchlorid cm <sup>3</sup>	Aus der Einstellung berechneter Verbrauch cm <sup>3</sup>
3,00	1,78 1,78 1,77	1,77
4,00	2,36 2,36 2,36	2,36
5,00	2,95 2,95 2,95	(Einstellung)
	2,94 2,96	
6,00	3,54 3,54 3,54	3,54

Es ist also strenge Proportionalität zwischen einpipettierter Ferrocyanidlösung und verbrauchter Zinksalzlösung vorhanden. Als Reagens diente eine 0,5835 molare Zinkchloridlösung, die keine überschüssige Säure enthielt. Mit ihr wurde eine etwa 0,24 molare Ferrocyanidkaliumlösung titriert. Die Kurven sind sehr gut wiedergebar und zeigen kaum einmal einen herausfallenden Punkt. Die Abb. 3 gibt den Verlauf der Leitfähigkeitsänderungen während einer solchen Titration wieder.

Bemerkenswert ist, daß drei Knickpunkte auftreten, in dem gewählten Beispiel zwei flache bei 1,2 und 2,36 cm<sup>3</sup> und der Endpunkt als scharfer Knick bei 3,54 cm<sup>3</sup>.

<sup>9)</sup> H. Fehn, G. Jander u. O. Pfundt, l. c.

<sup>10)</sup> Vgl. z. B. Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 1, 732 [1921]. Döring, Analytische Chemie, S. 24, Bd. 1 der wissenschaftl. Forschungsberichte, Dresden 1921.

Unter Berücksichtigung der Konzentration der Lösungen ergeben sich die folgenden Verhältnisse: Auf zwei Mole Kaliumferrocyanid kommen beim ersten Knick ein Mol, beim zweiten zwei Mole und beim dritten drei Mole Zinkchlorid, so daß an den betreffenden Stellen Verbindungen der folgenden Zusammensetzung vorliegen dürften: 1.  $K_2Zn[Fe(CN)_6]_2$ ; 2.  $K_4Zn_2[Fe(CN)_6]_2$ , und 3.  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ .

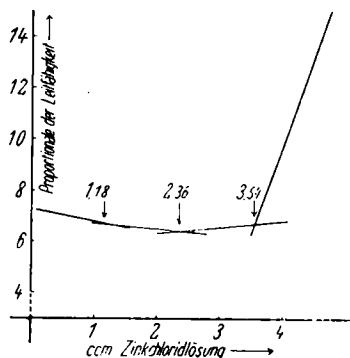


Abb. 3.

Der zuletzt genannte Bodenkörper hat die Zusammensetzung, welche die diesbezügliche Literatur allgemein der Zinktitration mittels Kaliumferrocyanidlösung zugrunde legt. Die Verbindungsverhältnisse des unter 1. formulierten Bodenkörpers sind unseres Wissens bisher noch nicht erwähnt.

Die umgekehrte Titration, die von vorgelegter Zinksalzlösung mit Kaliumferrocyanidlösung, ergab bisher leider noch keine gut verwertbaren Resultate. Die Form der so erhaltenen Kurven war zunächst noch zu ungünstig. Außerdem machte sich in einer schwach

essigsäuren, ammonacetathaltigen Zinksalzlösung, zu der in der Siedehitze Kaliumferrocyanidlösung hinzuge tropft wurde, eine Zersetzung des Ferrocyanids bemerkbar. Wir werden aber weitere Versuche in der Richtung anstellen.

### 5. Schlußbemerkungen.

Aus dem Mitgeteilten ergibt sich, daß die visuelle Leitfähigkeitstiteration siedender Lösungen den Anwendungsbereich konduktometrischer Verfahren in der analytischen Chemie nicht unwesentlich erweitert. Es wird möglich sein, eine ganze Reihe gravimetrischer Methoden, für welche bisher wegen des Fehlens eines geeigneten Indikators oder einer passenden Elektrode die Überführung in ein maßanalytisches Verfahren der üblichen Art oder in ein potentiometrisches nicht möglich war, in maßanalytische Methoden umzugestalten. Die Leitfähigkeitstiteration ist dann in einem Stadium beendet und kann ausgewertet werden, wenn die Operationen und Handhabungen der gravimetrischen Bestimmungen eigentlich erst beginnen, nämlich nach Zugabe eines Überschusses der fällenden Reagenslösung.

Wir haben inzwischen noch eine ganze Reihe weiterer konduktometrischer Titrations in siedenden Lösungen mit gleich guten und zuverlässigen Ergebnissen durchgeführt. Über sie wird demnächst berichtet werden. [A. 30.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Die 35. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie fand vom 29. bis 31. Mai in Heidelberg, der klassischen Wirkungsstätte Bunsens, statt. Der 1. Vorsitzende der Gesellschaft, Prof. M. Bodenstein, Berlin, ehrte im Namen der Gesellschaft das Andenken an den Meister durch Niederlegung eines Kranzes am Bunsen-Denkmal und sprach dabei folgende Worte: „Großer Meister, den wenige von uns noch persönlich ihren Lehrer nennen durften, dessen Heim heute Lehre und Forschung unserer Arbeitsrichtung beherbergt, dessen Namen wir als Symbol auf die Fahne unserer Gesellschaft geschrieben haben! Wir huldigen Deinem Namen und wir tun dies mit dem Gelübde, allzeit Dir nachzueifern mit dem Streben nach reinsten Wahrhaftigkeit in unserer Forschung, die allein uns führen kann zum Wachsen des Naturgeschehens und uns dadurch auch in den Stand setzt, industrielle Werte zu schaffen zum Wohl der gesamten Menschheit und zur Stützung der schwer ringenden Wirtschaft unseres Vaterlandes. Zum Zeichen unserer Huldigung und unseres Gelöbnisses lege ich namens der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie diesen Kranz nieder zu Füßen des Denkmals, das Deine Züge uns und kommenden Geschlechtern bewahrt.“

Die Tagung der Bunsen-Gesellschaft wurde von Prof. Bodenstein feierlich eröffnet. Ausgehend davon, daß vor 18 Jahren in Heidelberg schon einmal die Bunsen-Gesellschaft getagt hat, wies er auf die Schönheit des badischen Landes und besonders der Stadt Heidelberg, in der er vor 41 Jahren selbst studiert und sich habilitiert hat, hin und gedachte des badischen Landes als Stätte alter Kultur und der Pflege des Geistes und der Wissenschaft, speziell der physikalischen Chemie, für die es an jeder der drei badischen Hochschulen ein Ordinariat gibt. Vortr. begrüßte dann die Vertreter von Staat, Stadt und befreundeten Vereinen.

Im Namen der badischen Staatsregierung und der Reichsanstalten überbrachte Ministerialrat Thoma die besten Wünsche und Grüße der Regierung und des badischen Volkes. Die Geschichte des badischen Volkes zeigt dieselben Wellenzüge wie die Stadt Heidelberg, Wellenberge und -täler folgten einander reichlich, die Folge der Berge war besonders das Werk der Vertreter der exakten Naturwissenschaften, und so

sprach er den Wunsch der Regierung und des badischen Volkes aus, daß die Bunsen-Gesellschaft helfen möge, aus dem jetzigen Wellental wieder zu einem Wellenberg anzusteigen.

Oberbürgermeister Dr. Neinhaus wies als Vertreter der Stadt Heidelberg auf die vielfachen Beziehungen der Bunsen-Gesellschaft zu Heidelberg hin, auf die Verdienste Bunsens, die Schaffung des Bunsen-Denkmals als einer gemeinsamen Tat von Freunden, Anhängern und Schülern von Bunsen und der Stadt Heidelberg und betonte den besonderen Geist der Stadt, den klassischen Boden, auf dem Helmholtz, Bunsen und Kirchhoff gewirkt haben, und die landschaftlichen Reize, die die Schaffensfreude erhöhen. Er sprach den Wunsch aus, daß in spätestens 15–18 Jahren die Bunsen-Gesellschaft wieder in Heidelberg tagen möge.

Im Namen der Heidelberger Universität und der anderen badischen Hochschulen und der Heidelberger Akademie der Wissenschaften wünschte seine Magnifizenz, der Rektor der Universität Heidelberg, Prof. Gotschlich, der Tagung einen harmonischen Verlauf. Er führte aus, daß die angewandte physikalische Chemie im Kriege die Waffen geschmiedet habe, daß sie aber auch die Waffen zum Wiederaufbau liefere, und erinnerte dabei an die Namen Haber, Bosch und Bergius. Ferner betonte er die Bedeutung der physikalischen Chemie für die anderen Wissenschaften, speziell die Biologie, sein eigenes Arbeitsgebiet.

In humorvoller Weise überbringt Prof. Stock, Karlsruhe, nicht als Magnifizenz der Technischen Hochschule Karlsruhe, sondern in seiner „tautomer Form“ als Chemiker die Grüße der befreundeten Vereine, bei denen es sich meist nicht nur um Freunde sondern um Fachverwandte handelt, wie die Deutsche Chemische Gesellschaft und der Verein deutscher Chemiker, die die gesamte deutsche Chemie vertreten. Das Verhältnis der Gesamtchemie zur physikalischen Chemie und damit zur Deutschen Bunsen-Gesellschaft hat sich im Laufe der Jahrzehnte erheblich geändert. Im Anfang beschäftigte sich die Bunsen-Gesellschaft viel mit Propaganda für die physikalische Chemie, große und kleine Ostwalds sorgten dafür. Heute sind die Gesamtchemie und die physikalische Chemie ein Herz und eine Seele, aber eine vollkommene Verschmelzung zwischen ihnen ist doch nicht eingetreten. Neben den Physikochemikern haben auch die „Präparatoren“ noch ihren Wert behalten, sie betreiben nicht nur ein Handwerk, sondern auch eine Kunst, man denke zum Beispiel an den gläsernen Rossignol, das Bodensteinsche Ventil. Es ist nicht nur ein Kunststück, es zu machen, sondern auch, damit zu